

CON. US 4,001,184

Con. 415 4,000, 184

⑥ 日本国特許庁 (JP) ① 特許出願公告
 ⑦ 特許公報 (B2) ②④公告 昭和60年(1985)3月22日
 請別記号 庁内整理番号 6537-41

附別記号 ②④公告 昭和60年(1985)3月27日
内整理番号 6537-41

問題 1 (△1 頁)

卷之三

①特 願 昭51-35908
②出 願 昭51(1976) 3月31日
③1975年3月31日④米51(1976) 3月31日
⑤公 關 昭51-128493
⑥昭51(1976) 11月11日

①發明者	ステイブン・ウイリ	アメリカ合衆国、インディアナ州、イヴァンズビル、マリゴールド・コウト 691番
①出願人	アム・スコット ゼネラル・エレクトリック・カンパニー	アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデイ、バーロード、1番

理人 善查文獻 井璽士生沿 勉 公 照47-2398 (JP, B1)

1

新編集の筋理

11 化学量論の少なくとも20重量%のカーボネート先駆体と、2価フェノール及び少なくとも0.05%の多官能性芳香族化合物の混合物とを、水

アルカリ金属水酸化物を反応媒質に加え、次いで H₂SHを少なくとも90%が約12.0時間まで上昇させ 10.8 触媒がトリエチアルミンである特許請求の範囲

9 多官能性有機化合物が無水トリメリト酸トリメリト酸、又はこれ等のハロホルミル類導体又はこれらの混合物から成る群より選ばれる特許請求項1 類記載の如く。

書明の書類を説明

本発明は熱処理抵抗が改善され勝れたブローモルディング特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝構造を有するポリカーボネート。

（ア）各部は力が最も大きい初期の重さが0.05～約0.07 20 ポリカーボネートに係わる。
（イ）各部は力が最も大きい初期の重さが0.05～約0.07 20 ポリカーボネートは良く知られた市販されている物質であつて、プラスチック工業界に広く受け入れられている。こうした場合にカーボネート

2 位フェノールがビスフェノール-Aである
特許請求の範囲第1項記載の方法。
25 2. ビヒス(4-ヒドロキシフェニル)プロパ

ン（以後“ビスフェノール-A”と呼ぶ）と反応させて二価フェノール誘導単位をカーボネット結合を介して互いに結合せしめて成る線状重合体を与えることで調製される。一般的に言つて、こうした重合体は既報に對して高い抵抗性を示し、高い引張強度、寸法安定性並びに他のいかなる熱可塑性材料をはるかに上回る衝撃強度を有する。

これ等ポリカーボネット類は溶融レオロジー挙動に於いて殆んどの熱可塑性重合体の例外をなす。殆んどの熱可塑性重合体は殆んどあらゆる溶媒に於いて非ニュートン流動特性を示す。ニュートン流動は剪断速度と剪断力と正比例する液体系に起る種類の流動として定義される。

線状ビスフェノール-Aポリカーボネットは通常の処理温度でニュートン流動を示し剪断速度は300/秒以下である。溶融熱可塑性重合体の他の2つの特性が成形に於て意義があるが、これ等の特性は溶融弹性と溶融強度である。溶融弹性は融解物中に貯蔵された弾性エネルギーが剪断应力による分子の変形や配向によつて回復する力である。溶融強度は溶融ストレンドの頑強さとして簡単に記すことができ。当のところは融解物の応力を支持する能力である。

これ等の特性は共に押出プローモルディング殊25合物を導入する他の試みが從来成されている。これに押出プローモルディングによる製造に於て重要な点である。非ニュートン流動特性はこうした重合体に溶融弹性と溶融強度とを付与しプローモルディング製造にこれ等の重合体を使用できるようする傾向を示す。普通のプローモルディング操作30以上)重合体の調製に限定されている。こうしたでは、融解熱可塑物の中空管を約200~400°Cの温度で下方に垂直に押し出す。次いで、金型がこのチューブを曲み、そしてチューブ内に空気が導入されてチューブを強制して金型の型に合わせる。チューブの長さ及びチューブを成す材料の量は成35必要としている。更に、例えば米国特許第3166906号に開示されているように、非ニュートン溶融特性を示すポリカーボネット樹脂を提供すべく他の試みが成されている。しかるに、そこに又押出物の膨張不足はプローモルディング用途を比較的小く、薄壁の部品に限定する。又、金型が吹込まれるためにチューブの周りに接近できる前において長さの押出チューブが落してしまつたのを防ぐため温度も極めて注意深く制御しなければならない。この結果、ポリカーボネット樹脂溶物

のニュートン挙動は慣行の押出プローモルディング操作で大きな中空体を製造するにあたり並びにプロファイル押出法で種々の形体物を製造するにあたつてこれ等樹脂の使用をきわめて限定する役割した。これ等樹脂の使用を認められよう。

二価フェノールとカーボネット先駆体との線状反応生成物によつて今まで容易にはもたらされなかつた物品を調製するのに使えるような明確かつ特異の特性を有している。ランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネットは2個より多くの官能基を含んだ多官能化合物を2価フェノールとカーボネット先駆体に反応させて調製される。

2価フェノールとハロゲン化カルボニルとの間のポリカーボネット形成反応に3官能性添加物を加えることに関する米国特許第2950266号及び同第3030335号によつて例示されるように従来技術でのいくつかの開示にあつては、もし初期の重合反応の直接の結果として架橋生成物が生じないなら、2価フェノール、3官能化合物及びハロゲン化カルボニルから最終反応生成物は熱硬化性生成物となろうと教示している。

米国特許第3094508号で例示されているように2価フェノールのポリカーボネットに3官能性化成物導入する他の試みが從来成されている。この試みは、ゲル化即ち不溶不融生成物の形成を避けるのに必要と思われる温度範囲28~34°Cというような非常に限定された工程条件下において融点が300°Cを越える極めて高分子量(即ち、200000以上)重合体の調製に限定されている。こうした極めて高分子量で高い融点をした重合体が成形樹脂として商業的重要性を殆んど持たないといった事実は別としても、これ等の調製にはやっかいでかつ費用のかさむ注意深く制御された工程条件を35必要としている。更に、例えば米国特許第3166906号に開示されているように、非ニュートン溶融特性を示すポリカーボネット樹脂を提供すべく他の試みが成されている。しかるに、そこに開示されたポリカーボネットは異なる還元粘度値を持つ二種以上のポリカーボネット樹脂の物理的配合物から成っている。その上、こうしたポリカーボネットブレンドの製造にあつて該特許に開示されている個々のポリカーボネット成分は2官能性反応体から完全に製造される。

れでもよい。使用できるハログン化カルボニルは臭化カルボニル、塩化カルボニル及びこれ等の混杂物でもよい。ここで使用に適するハロホーメートには2価フェノールのビスハロホーメート(ハイドロキノンのビスクロロホーメート等)又はグリコールのビスハロホーメート(エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール等のビスハロホーメート)が含まれる。当業者には他のカーボネート先駆体が思いつこうが、ホスゲンとしても知られる塩化カルボニルが好ましい。カーボネート先駆体は約3.0~約6.0PH範囲で少なくとも20重量%の量で使用すべきである。このカーボネート先駆体をもつと低い濃度レベルで使用すると、分岐作用剤の導入は減少し受け入れられない分岐ポリカーボネートをもたらす。

本発明の方法を実施するにあたり使用できる分子量調節剤には1価フェノール例えはフェノール、クロマシン-1、p-メチルフェノール、p-ブロモフェノール、第1及び第2アミン等が20~30%の量で使用するが好ましい。

ここに使われる触媒はビスフェノール-Aとホスゲンとの重合を助成する適当な触媒の任意のものであつてよい。適当な触媒には第3アミン例え25トリエチルアミン、トリプロピルアミン、n-ジメチルアミン、第4アンモニウム化合物例えはテトラエチルアンモニウムプロマイド、セチルトリエチルアンモニウムプロマイド、テトラヒドチルアンモニウムアイオダイド、テトラヒドロビリルアンモニウムブロマイド、テトラヒドロビリルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラヒドロブチルアンモニウムアオダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド及び第4ホスホニウム化合物例えはテトラヒドロフェニルホスホニウムプロマイド及びメチルトリフェニルホスホニウムプロマイドがある。

本発明に使用する触媒の量は2価フェノールのモル数に基づき少なくとも1.2モル%でなければ40%の強度が得られない。2価フェノールのモル数に基づき1.2モル%未満の量が使用されると、得られる重合体は所望の熱安定性又は最高是非ニュートン触触特性を示さない。更に、2価フェノールのモル数に基

つき約3.0モル%より多く触媒を使うと、生成される分岐ポリカーボネートの分子量が減少し始め格離強度の如き特性が滅することとなる。好ましくは、2価フェノールの全モル数に基づき1.5~2.0モル%の触媒の使用が望ましい。

本発明の別な重要とされる面はpHの制御にあり、反応の間反応媒質のpHを変化させることに本発明にあつては、pHは化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネート先駆体を添加する。本発明にあつては、pHは化学量論量の約3.0~約6.0に維持される。次いでpHは、カーボネート先駆体の化学量論量の幾部を添加することを含み得る段りの反応の間又はカーボネート先駆体を全化学量論量で加えてもよいが、全量を添加完了した時点で、更にアルカリ金属水酸化物を添加することで少なくとも9.0だが約12.0未満にまで上昇されこのレベルに反応媒質のpHが維持される。pHを上げるに先立つて、化学量論量の20重量%以上のカーボネート先駆体を加えて反応を行つてよく、又は2価フェノール及び多官能性芳香族化合物の混合物と共にカーボネート先駆体を全化学量論量で加えてもよいが、全量を少なくとも9.0とかし約12.0未満にまで上昇させての場合にあつてpHは少なくともpH9.0まで上昇しなければならない。好ましくは、化学量論量の約20~30重量%のカーボネート先駆体を添加する間pH約3.0~約6.0で反応を行い次いでpHを少なくとも9.0とかし約12.0未満にまで上昇させるのが望ましい。

本発明の実施にあつては、このpH条件を多様に変動できる。

カーボネート先駆体の添加完了は本質的な反応終了ではない。カーボネート先駆体が全て添加された後ですら、たとえカーボネート先駆体の全長がなお存在し又は反応中の材料が更に重縮合している。重合体の生長又は分子量の増大はカーボネート先駆体の添加完了時に即座に止まることはない。従つて、反応とは全カーボネート先駆体の添加後に起る重縮合又は分子量の増大を含んだ反応すらも含むことを意味する。

本発明の実施に使用されるアルカリ金属水酸化物はアルカリ及びアルカリ土類から成る群より選ばれるアルカリ金属水酸化物の任意のものであつてよい。詳しくは、これ等には水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カル

シウム、及び水酸化マグネシウムが含まれる。

本発明に従つてカーボネット先駆体、2価フェノール及び多官能性芳香族化合物の間になされる反応が形成されるランダム分枝熱可塑性ポリカーボネットに対して溶媒である有機溶媒の存在下で行われ、この溶媒は重合反応に加わらないといつた意味で不活性であり、水とは本質上非混和性であり形成ポリマーに悪影響を及ぼさない。適当な有機溶媒の例にはメチレンクロライド、エチレンジクロライド及びクロロヘンゼンがある。他の適当なポリカーボネット樹脂溶解物は当業者に容易に思いつこう。

本発明の方法は周囲温度乃至約40°Cの温度で行つてよい。しかし、本発明方法は温度に依存しないから本発明の範囲内でもっと高い温度も使用でき。

本発明の実施に於いては、ランダム分枝熱可塑性芳香族ポリカーボネット組成物の調製にここで使われる方法は、水及びポリカーボネット用溶媒とから成り少くとも1.2モル%の重合触媒、分子量調節剤及び該ポリカーボネット用溶媒を含んだ調製中に、化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネット先駆体と2価フェノール及び少くとも0.05モル%の多官能性芳香族化合物との混合物とを反応させ、その間にこれに伴つて約3.0~25%のpH範囲を維持するに十分なアルカリ金属水酸化物を反応媒質に加え、それからpHを少なくとも約9.0だが約12.0未満にまで上昇する十分なアルカリ金属水酸化物を加えこの間化学量論量の成量のカーボネット先駆体を反応させることから成っている。

本発明の新規なランダム分枝熱可塑性芳香族ポリカーボネット組成物は2価フェノール、カーボネット先駆体、及びカルボキシル、カルボン酸無水物、及びハロホルミル又はこれ等の混合物から成る群から選ばれる官能基を少なくとも3個含んだ多官能性芳香族化合物から成る。

又、本組成物中には他の成分例えば充填剤、離型剤、顔料、安定剤、核形成剤、炎退延滞剤添加物、他の重合体等これが慣用されている目的に適した使用量にて含むことも本発明の特徴に入るものと考慮される。

以下に実施例を示し本発明の原理と実施を当業者により明確に例証する。特記なき限り、部は重

量部である。

実施例 1

搅拌器、還流コントローラ、ホスゲン入口管、苛性 soda 及び pH 電極の備つた反応器に、蒸留水

420 部、ビスフェノール-A 228 部、トリエチルアミン 1.8 部、無水トリメチル酸 1.4 部、フェノール 3.2 部及びメチレンクロライド 930 部を導入する。ホスゲン

スケンを約 0.8 部/分の速度で約 20 分間、約 4.4 部/分の速度で約 7 分間そして約 2.5 部/分で約 10 分間で添加する。ホスゲン添加の間 pH を最初の 20 分間約 4.0~約 6.0 に維持し、次いでホスゲン吹き出し及び逆離モノマーの消去によつて決定される時点で完了する。

メチレンクロライド中のポリカーボネット溶液は水性相から分離され、洗浄されそして水蒸気析出により回収される。

こうして回収されたポリカーボネットは溶媒と

してのジオキサン中 30°C で測定して固有粘度(以後 I.V. とする) 0.645 dl/g を有する。重量平均分子量は 51600 であり数平均分子量は 14700 である。

多分散指数はエチレンジクロライド溶媒中でゲル浸透クロマトグラフ (Gel Permeation Chromatography) により測定され、重量平均分子数対数平均分子量 (M_w/M_n) 比であり、そ

して測定値は 3.2 である。

インストロン融解レオロジイ (Instron Melt Rheology) の 300°C での測定によれば該重合体は剪断速度 15/s で約 30000 Pa イズそして 150/s で 17000 Pa イズの溶融粘度を有つていた。このことは、非ニュートン流動挙動及び溶融強度を例証している。

実施例 2

実施例 1 に記載した如き反応器に蒸留水 570

部、ビスフェノール-A 228 部、トリエチルアミン 1.5 部、トリメチル酸 1.37 部、フェノール 3.2 部

40 及びメチレンクロライド 930 部を導入する。ホスゲンを 2.8 部/分の速度で約 38 分間加える。ホスゲン添加の間、pH を約 10.6.0 に維持し、9~10.5 上げて 10 分ここに維持し、それから約 11.4 に上げて約 8 分ここに維持する。pH は水酸化ナトリウム

13

本発明の芳香族分散剤を使うと、低い黄色指数で示されるように得られるポリカーボネットの熱安定性がより良好となる。

特許請求の範囲に記載される本発明の意図する

14

全範囲内に含まれる変更を上記の本発明の特定な具体例に成しうることは勿論当業者に自明のはずである。